

INDOLE AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL FUNGICIDE

Publication number: JP55151505

Publication date: 1980-11-26

Inventor: MISATO ASATADA; KOU KEIDOU; OKADA
MASAFUMI; TAKAMI MASAAKI; ISHIGURO
MICHIHIRO; ICHIHARA YOSHIHIRO; OOMURA
HIROAKI

Applicant: KURARAY CO; RIKAGAKU KENKYUSHO

Classification:

- international: C07D209/08; A01N43/38; A01N43/40; A01N43/84;
A01N47/42; C07D209/04; C07D209/00; A01N43/34;
A01N43/72; A01N47/40; (IPC1-7): A01N43/38;
A01N43/40; A01N43/84; A01N47/42; C07D209/04

- European:

Application number: JP19790059473 19790514

Priority number(s): JP19790059473 19790514

[Report a data error here](#)

Abstract of JP55151505

PURPOSE: An agricultural and horticultural fungicide, capable of controlling various plant pathogenic fungi, e.g. Piricularia oryzae or Sphaerotheca fuliginea, having a wide antifungal spectrum and a great antifungal activity without phytotoxicity, and comprising a specific indole compound as an active constituent. **CONSTITUTION:** A fungicide comprising one or more types of indole compounds of formula I [R<1> is H, lower alkyl, benzyl group, etc.; R<2> is formula II (X is H, halogen, lower alkyl group, etc.; n is 1 or 2), naphthyl, pyridyl group, etc.; R<3> is H, halogen, phenyl group, etc.; R<4> and R<5> are H, halogen, lower alkyl groups, etc.], as an active constituent, alone or together with an inert carrier, formulated by the conventional techniques. The fungicide is effective against blast, and helminthosporium leaf spot, particularly powdery mildew of cucumbers, has a wider antifungal spectrum and a greater activity than the well-known similar compounds without phytotoxicity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-151505

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 47/42
43/38
43/40
43/84
// C 07 D 209/04

識別記号
厅内整理番号
7142-4H
6347-4H
6347-4H
6347-4H
7242-4C

⑪ 公開 昭和55年(1980)11月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑫ インドール系農園芸用殺菌剤

⑬ 特願 昭54-59473
⑭ 出願 昭54(1979)5月14日
⑮ 発明者 見里朝正
東京都杉並区本天沼3-16-13
⑯ 発明者 黄耿堂
朝霞市大字田島185-2
⑰ 発明者 岡田雅文
和光市南2-1
⑱ 発明者 高見正明
倉敷市酒津1625

⑫ 発明者 石黒通裕

倉敷市酒津1625

⑬ 発明者 市原好博

倉敷市酒津1660

⑭ 発明者 大村祐章

岡山県御津郡御津町野々口1398

-12

⑮ 出願人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑯ 出願人 理化学研究所

和光市広沢2番1号

⑰ 代理人 弁理士 本多堅

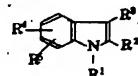
明細書

1. 発明の名称

インドール系農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

一般式



(式中) R¹は水素原子、低級アルキル基、ハログン原子で置換されていてもよいベンジル基、ベンゾイル基または低級アルキルカルボニル基を表わし、R²は 基(ここにXは水素原子、ハログン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基またはフェニル基を表わし、R³は1または2の整数を表わす)、ナフチル基、ビリジン基、フリル基またはチエニル基を表わし、R⁴は水素原子、ハログン原子、フェニル基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基もしくはベンジル基で、

置換されていてもよいアミノ基、低級アルコキシ基、カルボキシル基、低級アルコキシカルボニル基、イソチオウレア基、4-ニトロフェニルヒドrazノメチル基、2-フェニルインドール-3-イルメチル基またはハログン原子、フェニル基、シアノ基、低級アルキル基で置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、カルボキシル基、低級アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ビペリジン基もしくはモルホリノ基で置換されていてもよい低級アルキル基を表わし、R⁴およびR⁵は各々水素原子、ハログン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはアミノ基を表わす。ここに、アミノ基、ビペリジン基およびモルホリノ基は四歛化されていてもよく酸との塩を形成してもよく、カルボキシル基は金属塩またはアミンとの塩を形成していてもよい。)で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(1)



で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

上記式中、R¹は水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；ベンジル基もしくは塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたベンジル基；ベンゾイル基；またはアセチル基、フロビオニル基、ブチリル基、パレリル基などの低級アルキルカルボニル基を表わす。R²は—Xa基（ここにXは水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；ヒドロキシ基；カルボキシル基；ニトロ基；アミ

-3-

特開昭55-151505 (2)

ノ基；シアノ基；またはフェニル基を表わし、Xaは1または2の整数を表わす。）、ナフテル基、ビリジル基、ブリル基またはチエニル基を表わす。R³は(1) 水素原子、(2) 塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、(3) フェニル基、(4) ニトロ基、(5) シアノ基、(6) アミノ基もしくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ベンジルアミノ基などの低級アルキル基もしくはベンジル基で置換されたアミノ基、(7) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基、(8) ホルミル基、(9) アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基などの低級アルキルカルボニル基、(10) カルボキシル基、(11) メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基；(12) イソデオウレア基、(13) 4-ニトロフェニルヒドロゾンメチル基、(14) 2-フニルインドール-3-イルメチル基、(15) メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アル

-4-

(16) カル基または塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；フェニル基；シアノ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの低級アルキル基で置換されたアミノ基；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基などの低級アルキルカルボニル基；カルボキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基；カルバモイル基；ビペリジノ基；もしくはモルホリノ基で置換された低級アルキル基を表わす。R⁴およびR⁵は各々水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；ニトロ基；またはアミノ基を表わす。ここに、R³、R⁴およびR⁵がアミノ基またはアミノ基を有す

-5-

る場合ならびにR³がビペリジノ基またはモルホリノ基を有する基を表わす場合、該アミノ基、ビペリジノ基およびモルホリノ基は四級化されていてもよく、また塩酸、硫酸などの無機酸または酢酸、シユク酸、安息香酸、トルエンスルホン酸などの有機酸との塩を形成していてもよい。また、R³およびR⁵がカルボキシル基またはカルボキシル基を有する基を表わす場合、該カルボキシル基はナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属またはアルキルアミン、アルキルジアミン、置換アニリン、置換ベンジルアミン、ナフテルアミンなどのアミンとの塩を形成していてもよい。

従来、農園芸用殺菌剤として有機リシン剤、有機塩素剤など多くの薬剤が開発され实用化されてきた。これらの薬剤は農作物の収量をもたらしてきただが、最近これら薬剤の土壤汚染、植物に対する毒害、人畜に対する毒性および残留性などが問題視され、さらには従来高活性な農園芸用殺菌剤として施用されてきたキノキサリン、ベノミルな

-6-

どに耐性菌が出現するなどにより、これら薬剤の適用が制限されているのが現状である。従つて、産業界においては各種の植物病害に対して防除効果を発揮し、しかも上記の弊害を誘起しない農業用殺菌剤の開発が強く望まれている。

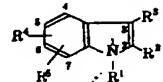
最近、インドール骨格を有する化合物が植物病害に対して防除効果を発揮することが報告されている。例えば、インドール [J. Antibiotics, 第27巻第12号第987~988頁(1974年) 参照]、3-フェニルインドールおよびその誘導体 [J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第785~791頁(1975年) 参照] ならびに 3-インドール酢酸 [Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713~721頁(1969年) 参照] などであるが、これらの化合物は各種の植物病原菌に対して一般に防除活性が高いといえず、農業用殺菌剤として必ずしも満足のいくものではない。

本発明者は新しい農業用殺菌剤を開発すべく広範囲な化合物についてその抗菌活性を調べた結果、前記一般式(I)で示されるインドール系化

特開昭55-151505 (3)

合物が稻のイモチ病、ブマハガレ病、モンガレ病、キヌクリのウドンコ病、タソ病、ベト病、ほくさいのナンブ病、いんげんのキンカク病、小麦のアカサビ病など各種植物病害菌に対して優れた抗菌活性を有し、特にキヌクリのウドンコ病に対して卓効を示すこと、かつ上記の公知のインドール系化合物に比較して抗菌スペクトルが広く抗菌活性が高いこと、しかも農作物に対して毒害がないことを見出して、本発明の農業用殺菌剤を完成するに至つた。

前記一般式(I)で示されるインドール系化合物の代表的なものを挙げると下記のとおりである。



化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
1	H	—◎—	H	H	H	188
2	—	—	—	—	5-CH ₃	134
3	—	—	—	—	6-CH ₃	193

-8-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
4	H	—◎—	H	7-CH ₃	H	117
5	—	—	—	5-Cl	—	195
6	—	—	—	6-Cl	—	187
7	—	—	—	7-Cl	—	110
8	—	—	—	5-OCH ₃	—	158
9	—	—	—	5-OH	—	237
10	—	—	—	5-NO ₂	—	200
11	—	—	—	5-NH ₂	—	231
12	—	—	—	5-Cl	7-Cl	141
13	—	—	—	5-Br	7-Cl	138
14	—	—◎-CH ₃	—	H	H	219
15	—	—◎-OCH ₃	—	—	—	229
16	—	—◎-Cl	—	—	—	205
17	—	—◎-Cl	—	—	—	145
18	—	—◎—	—	—	—	83
19	—	—F—◎—	—	—	—	96

-9-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
20	H	—◎-Br	H	H	H	210
21	—	—◎-Cl	—	—	—	139
22	—	—◎-Cl	—	—	—	145
23	—	—◎-NO ₂	—	—	—	249
24	—	—◎-NO ₂	—	—	—	140
25	—	—◎-NH ₂	—	—	—	211
26	—	—◎—	—	—	—	149
27	—	—◎-CN	—	—	—	201
28	—	—◎-OH	—	—	—	232
29	—	—◎-CO ₂ H	—	—	—	203
30	—	—◎-O ₂	—	—	—	299
31	—	—◎-O ₂	—	—	—	141
32	—	—◎-O ₂	—	—	—	200
33	—	—◎—	—	—	—	154

-10-

特開昭55-151505 (4)

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
34	H	◎	H	H	H	173
35	〃	◎	〃	〃	〃	202
36	〃	◎	〃	〃	〃	121
37	〃	◎	〃	〃	〃	168
38	〃	◎	-CH ₃	〃	〃	93
39	〃	〃	-Cl	〃	〃	87
40	〃	〃	-NO ₂	〃	〃	241
41	〃	〃	-CN	〃	〃	243 (分解)
42	〃	〃	-CHO	〃	〃	253
43	〃	〃	-COCH ₃	〃	〃	222
44	〃	〃	-Cu ²⁺ CaH ₆	〃	〃	158
45	〃	〃	-CO ₂ H	〃	〃	168
46	〃	〃	NH ₂ ²⁺	〃	〃	237 (分解)
47	〃	〃	-SCN ²⁻ I ⁻	〃	〃	105
48	〃	〃	-OCH ₃	〃	〃	180
49	〃	〃	-NH ₂	〃	〃	279 (分解)

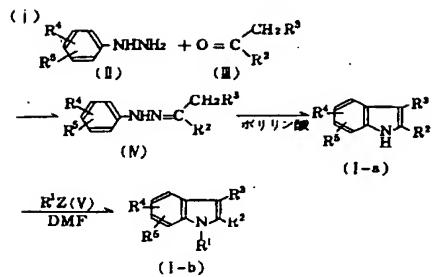
-11-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
50	H	◎	-CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	125
51	〃	〃	-CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl	〃	〃	170 (分解)
52	〃	〃	-CH ₂ N	〃	〃	115
53	〃	〃	-CH ₂ N	〃	〃	143
54	〃	〃	-CH ₂ CN	〃	〃	118
55	〃	〃	-CH ₂ CO ₂ H	〃	〃	177
56	〃	〃	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	〃	〃	118
57	〃	〃	-CH ₂ CONH ₂	〃	〃	138
58	〃	〃	-CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	〃	〃	114
59	〃	〃	-CH ₂ N	〃	〃	184
60	〃	〃	-CH ₂ ◎	〃	〃	118
61	〃	〃	-CH ₂ OH	〃	〃	129
62	〃	〃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	〃	〃	115
63	〃	〃	-(CH ₂) ₂ C	〃	〃	108
64	〃	〃	-(CH ₂) ₂ CN	〃	〃	112
65	〃	〃	-(CH ₂) ₂ NH ₂	〃	〃	67

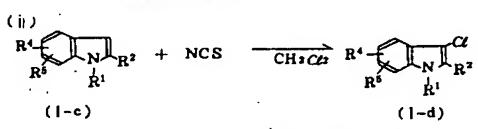
-12-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
66	H	◎	-(CH ₂) ₂ N	H	H	190 (分解)
67	〃	〃	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl	〃	〃	169
68	〃	〃	-(CH ₂) ₂ CO ₂ H	〃	〃	107
69	〃	〃	-(CH ₂) ₂ Br	〃	〃	100
70	〃	〃	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	〃	〃	72
71	〃	〃	-(CH ₂) ₂ N	〃	〃	155
72	〃	〃	◎	〃	〃	124
73	-CH ₃	〃	H	〃	〃	101
74	CH ₂ ◎	〃	〃	〃	〃	124
75	-CO-◎	〃	〃	〃	〃	114
76	-COCH ₃	〃	◎	〃	〃	137
77	H	〃	-NH-CH ₂ ◎	〃	〃	91

上記一般式 (I) で示されるインドール系化合物は例えば次の方法 (i) ~ (vi) により容易に製造することができる。



[式中、R¹、R²、R⁴およびR⁵は一般式 (I) における同じ意味を有し、R³は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基を表わす。R¹がアセチル基である場合、Zはアセトキシ基を表わし、R¹がアセチル基以外の基である場合、Zはハロゲン原子を表わす。]



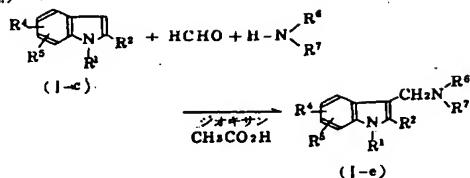
[式中、R¹、R²、R⁴およびR⁵は一般式 (I) における同じ意味を有し、R³は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基を表わす。]

-13-

-14-

ると同じ意味を有し、NCSはN-クロロコハク酸イミドを意味する。)

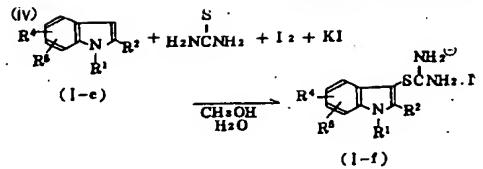
(iii)



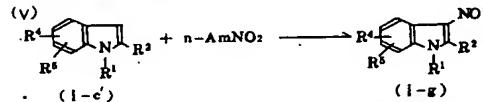
(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は一般式(I)におけると同じ意味を有し、R⁶およびR⁷は各々水素原子もしくは低級アルキル基を表わすか、またはR⁶およびR⁷はそれらが結合している炭素原子と一緒にになつてビペリジノ基もしくはモルホリノ基を形成していてもよい。)

-15-

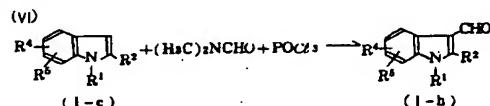
特開昭55-151505 (5)



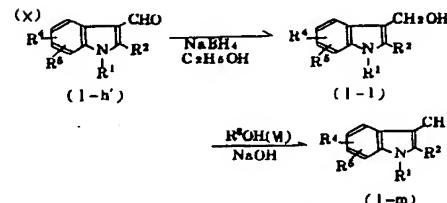
(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は一般式(I)におけると同じ意味を有する。)



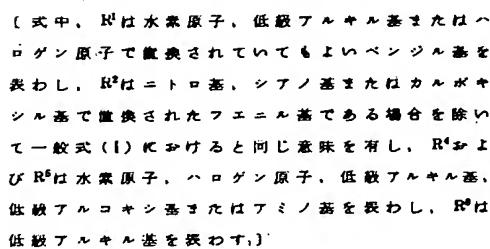
(式中、R¹は一般式(I)におけると同じ意味を有し、R²、R³およびR⁴はアミノ基およびアミノ基を有する基である場合を除いて一般式(I)におけると同じ意味を有する。n-AmNO₂は亜硝酸N-アミルを意味する。)

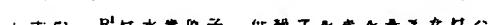
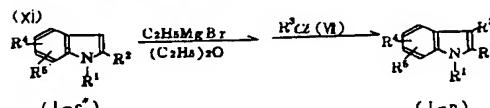


-16-



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は一般式(I)におけると同じ意味を有する。)

(viii) 

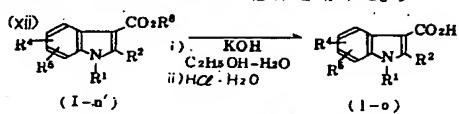


(式中、R¹は水素原子、低級アルキル基またはハ

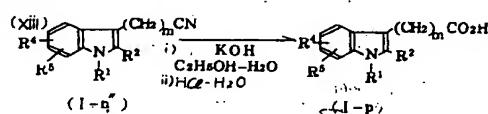
-17-

-18-

ロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を表わし、R²はヒドロキシ基、カルボキシル基またはアミノ基で置換されたフェニル基である場合を除いて一般式(I)におけると同じ意味を有し、R³は低級アルキルカルボニル基、低級アルコキシカルボニル基、低級アルコキシカルボニル基およびシアノ基で置換された低級アルキル基を表わし、R⁴およびR⁵は各々アミノ基である場合を除いて一般式(I)におけると同じ意味を有する。)



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は一般式(I-e')におけると同じ意味を有し、R⁵は低級アルキル基を表わす。)

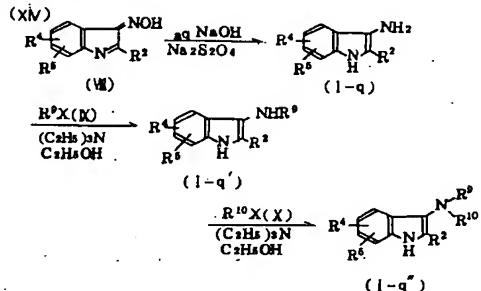


(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は一般式(I-c')におけると同じ意味を有し、R⁵は低級アルキル基を表わす。)

-19-

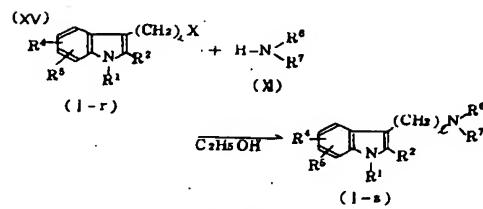
特開昭55-151505 (6)

おけると同じ意味を有し、nは1または2の整数を表わす。)

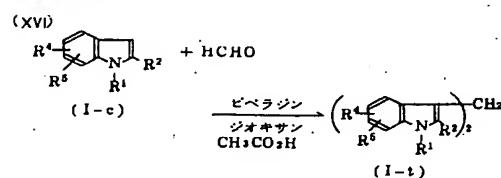


(式中、R²、R⁴およびR⁵はアミノ基およびアミノ基を有する基である場合を除いて一般式(I)におけると同じ意味を有し、R⁹およびR¹⁰は同一または異なる各々低級アルキル基またはベンジル基を表わし、Xはハロゲン原子を表わす。)

-20-



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁷は一般式(I-e')におけると同じ意味を有し、Xはハロゲン原子を表わす。)



(式中、R¹、R²、R³およびR⁵は一般式(I)におけると同じ意味を有する。)

上記方法(i)は、一般式(ii)で示されるヒドロジンと一般式(iii)で示されるケトンを例えば(4)酸性またはアルカリ性条件下で含水エタノール中で

反応させると、(b)脱水条件下でベンゼン中で加熱還流せると、(c)ジクライム中で加熱還流させる等の方法により一般式(N)で示されるヒドロゾンを得、次いで該ヒドロゾンをポリリン酸の存在下に加熱することにより一般式(I-s)で示されるインドール系化合物を得たのち、該インドール系化合物にジメチルカルムアミド中塩基の存在下に一般式(V)で示されるアルキル化剤またはアシル化剤を作用させることにより行なわれる。方法(ii)は一般式(I-c)で示されるインドール系化合物を塩化メチレン中でN-クロロコハク酸イミドと反応させることにより行なわれる。方法(iii)は一般式(I-c)で示されるインドール系化合物をジオキサンと酢酸の混合液中、室温でマンニツヒ反応に供することにより行なわれる。方法(iv)は一般式(I-c)で示されるインドール系化合物をメタノール水溶液中、室温でナオ灰素、ヨウ素およびヨウ化カリウムとともに搅拌することにより行なわれる。方法(V)は一般式(I-c')で示されるインドール系化合物をベンゼン、トルエン、エチ

-21-

-22-

ルエーテル、テトラヒドロフランなどの溶媒中、好ましくはベンゼン中で亜硝酸ルートリウムで処理することにより行なわれる。方法(VI)は一般式(1-c)で示されるインドール系化合物をビルスマイナー反応に供することにより行なわれる。方法(VII)は一般式(1-b)で示されるインドール系化合物を1-ニトロプロパンと酢酸の混合液中、リシ酸水素ニアンモニウムとともに加熱還流することにより行なわれる。方法(VIII)は一般式(1-b')で示されるインドール系化合物と4-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩とをエタノール水溶液中、室温で搅拌することにより行なわれる。方法(ix)は、一般式(1-b')で示されるインドール系化合物とニトロメタンとを酢酸アンモニウム存在下で反応させて3-(2-ニトロビニル)インドール類を得、次いで該インドール類をエチルエーテル中、水酸化リチウムアミニウムで還元することにより行なわれる。方法(X)は、一般式(1-b')で示されるインドール系化合物をエタノール中、水酸化ホウ素ナトリウムで還元して一般式

-23-

特開昭55-151505 (7)

(1-1)で示されるインドール系化合物を得、次いで該インドール系化合物を一般式(V)で示されるアルコール中、水酸化ナトリウムで処理することにより行なわれる。方法(XI)は一般式(1-d)で示されるインドール系化合物にエチルエーテル中、グリニヤール試薬を作用させてインドール系化合物のグリニヤール化合物を得、次いで該グリニヤール化合物を一般式(VI)で示されるクロライドと結合させることにより行なわれる。方法(XII)は一般式(1-g)で示されるインドール系化合物をエタノール水溶液中、水酸化カリウムとともに加熱還流することにより行なわれる。方法(XIII)は一般式(1-n')で示されるインドール系化合物を上記方法(XII)と同様にして水酸化カリウムで加水分解することにより行なわれる。方法(XIV)は一般式(V)で示される3,4-インドール-3-オキシム類を水酸化ナトリウムのエタノール水溶液中、加熱還流下でナトリウムハイドロサルファイトで処理することにより一般式(1-q)で示されるインドール系化合物を得たのち、該インドール系化

-24-

合物をトリエチルアミンを含むエタノール中、一般式(X)で示されるハライドと結合させることにより一般式(1-d)で示されるインドール系化合物を得、次いで必要に応じて一般式(X)で示されるハライドと結合させることにより行なわれる。方法(XV)は一般式(1-i)で示されるインドール系化合物と一般式(X)で示されるアミン類をエタノール中で搅拌することにより行なわれる。方法(XVI)は、一般式(1-c)で示されるインドール系化合物をビペラジンの存在下、ジオキサンと酢酸の混合液中、室温でマンニツヒ反応に供することにより行なわれる。

本発明の農園芸用殺菌剤は一般式(1)で示されるインドール系化合物(1種類または2種類以上)のみから成る場合もあるし、また該インドール系化合物の1種類または2種類以上を農園芸用剤上の慣用技術に従つて補助剤を添加するかもしくは添加せずして不活性組体とともに粒剤、粉剤、錠剤、水和剤、乳剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤などの形態に製剤化されたものである場合もある。不活性組

-25-

体は液体、固体のいずれでもつてもよく、液体組体としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサ、ケロシン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、エチレンジクリール、ビリジン、アセトニトリル、セロソルブ、フレオン、ハロゲン化炭化水素、低級脂肪酸エスチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどの一般有機溶媒を、固体組体としてはタルク、クレーン、カオリン、ベントナイト、酸性白土、珪藻土、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、ニトロセルロースなどなどを挙げることができる。補助剤としては乳化剤、分散剤、分散安定剤を挙げることができる。補助剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、アルキルアリールポリオキシエチレングリコールエーテル、アルキルアリールスルホネート、高級アルコール硫酸エスチル、アルキルジメチルベンジルアシモニウムハライドなどの非イオン、アニオン、カチオン系界面活性剤、リグ

-26-

ニンスルホン酸塩、ステアリン酸塩、ポリビニルアルコール、CMC、鐵粉、アラビアゴムなどを示すことができるが、これらに限定されるものではない。

上記一般式(I)で示されるヒドラゾン系化合物の製剤中ににおける配合割合は必要に応じて適宜加減されるが、通常粉剤、粒剤、液剤または油剤とする場合、活性成分として0.1~1.0%程度、また乳剤または水和剤とする場合は1.0~9.0%程度が適当である。処理濃度は有用作物の種類、生育状態、気象条件、病害の発生程度またはその傾向その他の条件によつて変動するが液剤の場合活性成分として通常500~2000ppmの葉液で処理される。

また、本発明の農園芸用殺菌剤は活性成分の効果に著しい影響を与えない範囲内で、肥料、土壤改良剤、殺虫剤、殺菌剤、除草剤の1種類または2種類以上配合することまたはこれらと併用することができる。

本発明の農園芸用殺菌剤は各種植物病害に対し、

-27-

特開昭55-151505(8)
て顕著な防除効果を発揮する。本発明の農園芸用殺菌剤は水稻、畑作物、果樹、園芸作物、林業苗および木材を病害菌の攻撃から保護するために適用される。例えば、林業苗の最重農病害とされているイモチ病害による稻イモチ病および從来防除困難とされている稻ゴマハガレ病害による褐枯症状から稻体を持続的に保護することができる。その他、稻のモンガレ病、キヌウリのウドンコ病、タンソ病、ベト病、はくさいのナンブ病、いんげんのキンカク病、小麦のアカサビ病など各種植物病原菌を防除することができる。また本発明の農園芸用殺菌剤の施用に当り、有用作物に対する薬害作用が実用濃度範囲内では観察されないことは大きな利点である。

以下に、本発明の農園芸用殺菌剤の有効成分化合物の合成例、実施例および試験例を示す。なお実施例中、「部」は重量部を意味する。化合物番号は前記した一般式(I)で示されるインドール系化合物の代表例(I)~(n)に相当する。

-28-

合成例1

2-(2-ビリジル)インドール〔化合物(I)〕の合成

2-アセチルビリジン5.0gのエタノール3.0mlの溶液にフェニルヒドラゾン4.47gを加え、約90℃で1時間加熱した。放冷後、反応混合物をエタノールで再結晶することにより2-アセチルビリジン-フェニルヒドラゾンを7.3g得た。次いで、2-アセチルビリジン-フェニルヒドラゾン1.5gをポリリン酸4.5gに加えて180~190℃の温度に加熱し、そのまま約5分間攪拌した。放冷後、反応混合物を希水酸化ナトリウム水溶液に投じ、酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶媒を留去し、得られた残渣をベンゼンで再結晶することにより2-(2-ビリジル)インドール〔融点154℃〕を1.1g得た。

合成例1と同様な方法により化合物(I)~(n)、(p)、(q)、(r)、(s)および(t)を得た。

-29-

合成例2

3-クロル-2-フェニルインドール〔化合物(I)〕の合成

2-フェニルインドール1.5gの塩化メチレン10.0mlの溶液にN-クロロコハク酸イミド1.1gと少量の過酸化ベンゾイルを加え、5時間加熱煮沸した。放冷後、反応混合物にエチルエーテル10.0mlを加え、有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶媒を留去し、得られた残渣をベンゼンで再結晶することにより3-クロル-2-フェニルインドール〔融点87℃〕を0.7g得た。

合成例3

3-ホルミル-2-フェニルインドール〔化合物(I)〕の合成

2-フェニルインドール4.5gのジメチルホルムアミド5mlの溶液に氷冷下、オキシ塩化リン3.6gを滴下したのち、約50℃で2時間攪拌し、次いで室温で1時間攪拌した。反応混合物を水水に投じ、希水酸化ナトリウム水溶液で中和したの

-30-

ら、析出した結晶を離別し、この結晶をベンゼンで再結晶することにより3-ホルミル-2-フエニルインドール〔融点253℃〕を3.6g得た。

合成例4

3-ニトロ-2-フエニルインドール〔化合物(40)〕の合成

ベンゼン370mlに亜硝酸アミル9gを加え、次いで2-フエニルインドール3gを加えて6時間加熱還流した。放冷後、反応混合液をその半分の容量に減圧濃縮し、析出した結晶を離別することにより3-ニトロ-2-フエニルインドール〔融点241℃〕を2.1g得た。

合成例5

3-シアノ-2-フエニルインドール〔化合物(41)〕の合成

合成例3と同様な方法で得た3-ホルミル-2-フエニルインドール2.2g、リン酸水素ニアソニウム7g、1-ニトロブロバン3.0mlおよび酢酸10mlの混合物を1.5時間加熱還流した。反応終了後、反応混合液から減圧下に溶媒を留去し、

-31-

キシカルボニル-2-フエニルインドール〔融点158℃〕を3.1g得た。

合成例6と同様な方法により化合物(42)、(43)および(44)を得た。

合成例7

3-カルボキシル-2-フエニルインドール〔化合物(45)〕の合成

合成例6と同様な方法で得た3-エトキシカルボニル-2-フエニルインドール2gを水酸化ナトリウム0.5gを含むエタノール20mlおよび水20mlの混合液に加え、2時間加熱還流した。放冷後、反応混合液に希塩酸水溶液を加えて系全体を酸性とし、析出する結晶を離過した。この結晶をベンゼンで再結晶することにより3-カルボキシル-2-フエニルインドール〔融点168℃〕を1.1g得た。

合成例7と同様な方法により3-シアノメチル-2-フエニルインドール〔化合物(46)〕および3-(2-シアノエカル)-2-フエニルインドール〔化合物(47)〕からそれぞれ対応する3-カル

-33-

特開昭55-151505(9)

その残渣に水を加え、析出する結晶を離過した。この結晶をアセトンとベンゼンの混合溶液で再結晶することにより3-シアノ-2-フエニルインドール〔融点243℃(分解)〕を1.1g得た。

合成例8

3-エトキシカルボニル-2-フエニルインドール〔化合物(48)〕の合成

密閉容器下、ヨウ化エチル6gとマグネシウム0.9gとを乾燥エーテル20ml中で反応させてクリニヤール試験を合致し、これに2-フエニルインドール5gの乾燥エーテル50ml溶液を滴下し、そのまま室温で2時間攪拌した。次いで、反応混合物を水冷しつつ、これにクロルギ酸エチル3.1gの乾燥エーテル10mlの溶液を滴下したのち、室温で2時間攪拌し、次いで加熱還流下に30分間攪拌した。放冷後、反応混合物を希酢酸水溶液に投じ、エーテルで抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、放圧下にエーテルを留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより分離精製して3-エト

-32-

キカルボニル-2-フエニルインドール〔化合物(49)〕および3-(2-カルボキシルエカル)-2-フエニルインドール〔化合物(50)〕を得た。

合成例9

ヨウ化S-(2-フエニルインドール-3-イル)イソナオクロニウム〔化合物(51)〕の合成

2-フエニルインドール2.4g、ナオ硫酸0.95g、ヨウ素3.2gおよびヨウ化カリウム2.1gをメタノール50mlおよび水30mlの混合液に加え、室温で一夜攪拌した。次いで、反応混合液より溶液を減圧下に留去し、得られた残渣をアセトンで洗浄することによりヨウ化S-(2-フエニルインドール-3-イル)イソナオクロニウム〔融点237℃(分解)〕を1.7g得た。

合成例9'

3-アミノ-2-フエニルインドール〔化合物(52)〕の合成

2-フエニル-3H-インドール-3-オノオキシム4gのエタノール12mlおよび2N-水酸化ナトリウム水溶液25mlの混合液に加熱還流

-34-

-31-

下、ナトリウムハイドロサルファイト 8.1 g を少量ずつ加えたのち、2時間加熱還流を続けた。放冷後、反応混合液に水を加え、析出する結晶を離別し、この結晶を水洗したのち、トルエンで再結晶することにより 3-アミノ-2-フェニルインドール〔融点 180°C〕を 3.3 g 得た。

合成例 10

3-(4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル)-2-フェニルインドール〔化合物 (49)〕の合成

合成例 3 と同様な方法で得た 3-ホルミル-2-フェニルインドール 1 g のエタノール 1.5 mL および酢酸 1.5 mL の混合溶液に室温で 4-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩 0.86 g のエタノール 5 mL および水 3 mL の混合溶液を加え、そのまま 3 時間攪拌を続けた。析出した結晶を離別し、水洗することにより 3-(4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル)-2-フェニルインドール〔融点 279°C (分解)〕を 1.4 g 得た。

-35-

析出する結晶を離別し、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより 3-カルバモイルメチル-2-フェニルインドール〔融点 138°C〕を 0.6 g 得た。

合成例 13

3-(N,N-ジエチルカルバモイルメチル)-2-フェニルインドール〔化合物 (50)〕の合成

2-フェニルインドール-3-酢酸 2 g、トリエチルアミン 0.8 g およびジエチルアミン 4 g の乾燥ベンゼン 3.0 mL 溶液にクロロギ酸エチル 0.81 g の乾燥ベンゼン 1.0 mL 溶液を攪拌下に室温で滴下したのち、1時間加熱還流した。放冷後、反応混合液にエナルエーテル 1.00 mL を加え、有機層を水洗したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣を酢酸エチルで再結晶することにより 3-(N,N-ジエチルカルバモイルメチル)-2-フェニルインドール〔融点 114°C〕を 1.2 g 得た。

合成例 14

ビス(2-フェニルインドール-3-イル)メ

-37-

特開昭55-151505 (10)

合成例 11

3-ジエチルアミノメチル-2-フェニルインドール塩酸塩〔化合物 (51)〕の合成

ジエチルアミン 2.8 g と 3.7 g ホルマリン 2.9 g の酢酸 1.0 mL およびジオキサン 1.0 mL の混合溶液に氷冷下、2-フェニルインドール 3.6 g を少量ずつ約 5 時間で加えたのち、室温で一夜攪拌した。次いで反応混合液を 1 N-塩酸 1.20 mL に加え、エナルエーテルで洗浄した。水層に含まれる結晶を離別することにより 3-ジエチルアミノメチル-2-フェニルインドール塩酸塩〔融点 170°C (分解)〕を 1.2 g 得た。

合成例 11 と同様な方法により化合物 (50)、(52) および (53) を得た。

合成例 12

3-カルバモイルメチル-2-フェニルインドール〔化合物 (54)〕の合成

2-フェニル-1-インドール-3-酢酸 1.2 g および尿素 1.2 g のエタノール 5.0 mL 溶液を 3 時間加熱還流した。放冷後、反応混合液を水に投じ、

-36-

タン〔化合物 (55)〕の合成

ビペラジン 2.7 g と 3.7 g ホルマリン 2.5 g の酢酸 1.7 mL およびジオキサン 1.7 mL の混合溶液に氷冷下、攪拌しながら 2-フェニルインドール 3 g を少量ずつ加えたのち、室温で一夜攪拌を続けた。次いで、反応混合液を水にあけ、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、析出する結晶を離別してビス(2-フェニルインドール-3-イル)メタン〔融点 184°C〕を 1.8 g 得た。

合成例 15

3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール〔化合物 (56)〕および 3-エトキシメチル-2-フェニルインドール〔化合物 (57)〕の合成

合成例 3 と同様な方法で得た 3-ホルミル-2-フェニルインドール 2.3 g の乾燥エタノール 7.5 mL 溶液に加熱還流。水素化ホウ素ナトリウム 0.76 g を加えたのち約 5 分間加熱還流を続けた。放冷後、反応混合液より減圧下に溶媒を留去し、その残渣を 1.0 g 水酸化ナトリウム水溶液約 5.0 mL に加え、エナルエーテルで抽出した。エー

-38-

テル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、エーテルを留去し、得られた残渣をベンゼンとローヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール〔融点129℃〕を得た。

3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール0.56gを水酸化ナトリウム0.1gを含む乾燥エタノール50mlに加え、24時間加熱煮沸した。放冷後、反応混合液より粗雑を留去し、得られた残渣を昇華することにより3-エトキシメチル-2-フェニルインドール〔融点115℃〕を0.3g得た。

合成例16

3-(2-アミノエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(6)〕の合成

合成例3と同様な方法で得た3-ホルミル-2-フェニルインドール2.2gおよび酢酸アノニウム2.6gをニトロメタン50mlに加え、3時間加熱煮沸した。放冷後、析出する結晶を離別し、水洗したのち、減圧下で乾燥することにより3-

-39-

タノール50mlの溶液を室温で15時間攪拌した。反応混合液より減圧下で粗雑およびジエチルアミンを留去し、得られた残渣にエタノール50mlを加えてその残渣を溶解したのち、この溶液に乾燥塩化水素ガスを吹き込んだ。析出する3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール塩酸塩を離別し、このインドール塩酸塩に水を加え、得られた水溶液を成膜水素ナトリウム水溶液で中和して、析出する結晶を離別した。この結晶をリグロインで再結晶することにより3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール〔融点72℃〕を0.6g得た。

合成例17と同様な方法により(6)、(7)および(8)を得た。

合成例18

1-(4-クロルベンジル)-2-フェニルインドール〔化合物(9)〕の合成

窒素雰囲気下、水酸化カリウム1.4gのジメルホルムアミド15mlの溶液に2-フェニルインドール3.2gを加え、100℃で1時間攪拌した。

-41-

特開昭55-151505(11)

(2-ニトロビニル)-2-フェニルインドールを2.1g得た。次いで、窒素雰囲気下、3-(2-ニトロビニル)-2-フェニルインドール2.1gを水酸化リチウムアルミニウム2.6gのエチルエーテル50mlの溶液に少量ずつ滴下した(発熱してエーテルは還流する)。1時間加熱煮沸を続けたのち、室温で1時間攪拌した。反応混合液に水10mlを加え、次いで10%水酸化ナトリウム水溶液10mlを少しずつ加えたのち、固体物を離別し、エーテルで洗浄した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、粗雑を留去し、得られた残渣をクロロホルムとローヘキサンの混合液で再結晶することにより3-(2-アミノエチル)-2-フェニルインドール〔融点67℃〕を1.3g得た。

合成例17

3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール〔化合物(8)〕の合成

3-(3-ブロムプロピル)-2-フェニルインドール2gおよびジエチルアミン5mlの乾燥エ

-40-

放冷後、反応混合液に4-クロルベンジルプロマイド2.6gを徐々に加え、室温で1日間攪拌し、次いで80℃で2時間攪拌した。放冷後、反応混合液を水に投じ、析出する結晶を離別し、この結晶をエタノールで再結晶することにより1-(4-クロルベンジル)-2-フェニルインドール〔融点124℃〕を3.7g得た。

合成例18と同様な方法により化合物(9)を得た。

1-ベンゾイル-2-フェニルインドール〔化合物(10)〕の合成

ナトリウムハイドライド(50%含量)1.44gの乾燥ジメチルホルムアミド40mlの溶液に水冷下、2-フェニルインドール5.8gの乾燥ジメチルホルムアミド20mlの溶液を滴下したのち、室温で30分間攪拌した。次いで、反応混合液にベンゾイルクロライド4.2gの乾燥ジメチルホルムアミド20mlの溶液を徐々に滴下し、室温で4時間攪拌した。反応混合液を水水にあげ、析出する粗品を離別し、この粗品にエーテルを加え、得

-42-

られたエーテル溶液を活性アルミナカラムに通した。漏出したエーテル溶液より減圧下にエーテルを留去し、得られた残渣をエタノールで再結晶することにより1-ベンゾイル-2-フェニルインドール〔融点114°C〕を2.1g得た。

合成例20

1-アセチル-2,3-ジフェニルインドール

〔化合物(7b)〕の合成

2,3-ジフェニルインドール2.7gを無水酢酸5.0mlおよびビリジン5mlの混合液に加え16時間加熱蒸発した。放冷後、反応混合液を氷に投じ、析出した結晶を離別し、この結晶をエタノールで再結晶することにより1-アセチル-2,3-ジフェニルインドール〔融点137°C〕を2.1g得た。

合成例21

3-ベンジルアミノ-2-フェニルインドール

〔化合物(7c)〕の合成

合成例9と同様な方法で得た3-アミノ-2-フェニルインドール1gおよびトリエチルアミン1mlの乾燥エタノール30mlの溶液に室温でベン

-43-

特開昭55-151505 (12)

ジルプロマイド0.82gを加え、2時間加熱蒸発した。反応混合液を水にあげ、エチルエーテルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち溶媒を留去した。得られた残渣をシリカガルクロマトグラフィーで精製することにより3-ベンジルアミノ-2-フェニルインドール〔融点91°C〕を0.6g得た。

実施例1

水和剤

化合物(1)	5.0 部
--------	-------

アルキル硫酸ソーダ	5 部
-----------	-----

珪藻土	4.5 部
-----	-------

を均一に混合粉碎して有効成分50%の水和剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例2

乳 剤

化合物(1)	2.0 部
--------	-------

キシレン	4.0 部
------	-------

ジクロヘキサン	3.5 部
---------	-------

-44-

ボリオキシエチレンフェニルエーテル 5部
を混合溶解して有効成分20%の乳剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例3

粉 制

化合物(1)	2 部
--------	-----

タルク	9.8 部
-----	-------

を均一に混合粉碎して有効成分2%の粉剤とし、使用に際してはそのまま散布する。

試験例1

キユウリのウドンコ病に対する防除試験

播種後約13日間生育させたキユウリの幼苗(品種: 相模半白)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を播種箱内で播種液散布しての播種が確保したのち、ウドンコ病菌を播種した。播種に際しては、キユウリ・ウドンコ病菌病葉の葉面から毛筆でシヤーレ中に落した分生胞子を蒸留水にて、1視野(顕微鏡倍率: 150倍)約5個に調整した胞子懸液を用いた。播種後の幼苗は播種された温度調節ビニールハウス内に放

-45-

置し、播種後約10日目に病斑数を調査し、防除率を次式に従つて算出した。その結果を表1表に示す。なお、各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

$$\text{防除率} = \frac{(\text{無処理区病斑数} - \text{散布区病斑数})}{\text{無処理区病斑数}} \times 100$$

表 1 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率	系
無処理	-	0	-
化合物(1)	1000	100	なし
" (2)	"	100	"
" (3)	"	100	"
" (4)	"	100	"
" (5)	"	100	"
" (6)	"	99	"
" (7)	"	99	"
" (8)	"	100	"
" (9)	"	91	"
" (10)	"	95	"
" (11)	"	87	"
" (12)	"	100	"
" (13)	"	100	"

-46-

特開昭55-151505 (13)

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率(%)	果 寄
化合物(14)	1000	100	な し
" (15)	"	95	"
" (16)	"	100	"
" (17)	"	100	"
" (18)	"	100	"
" (19)	"	100	"
" (20)	"	99	"
" (21)	"	100	"
" (22)	"	100	"
" (23)	"	95	"
" (24)	"	92	"
" (25)	"	85	"
" (26)	"	95	"
" (27)	"	100	"
" (28)	"	95	"
" (29)	"	93	"
" (30)	"	93	"
" (31)	"	95	"
" (32)	"	98	"
" (33)	"	100	"
" (34)	"	85	"
" (35)	"	85	"
" (36)	"	90	"

-47-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率(%)	果 寄
化合物(14)	1000	100	な し
" (15)	"	100	"
" (16)	"	93	"
" (17)	"	99	"
" (18)	"	93	"
" (19)	"	100	"
" (20)	"	95	"
" (21)	"	100	"
" (22)	"	81	"
" (23)	"	85	"
" (24)	"	90	"
" (25)	"	80	"
" (26)	"	85	"
" (27)	"	95	"
" (28)	"	95	"
" (29)	"	100	"
" (30)	"	95	"
" (31)	"	90	"
" (32)	"	93	"
" (33)	"	95	"
" (34)	"	90	"
" (35)	"	100	"
" (36)	"	95	"
" (37)	"	95	"
" (38)	"	93	"
" (39)	"	95	"
" (40)	"	98	"
" (41)	"	100	"
" (42)	"	85	"
" (43)	"	85	"
" (44)	"	90	"

-48-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率(%)	果 寄
化合物(74)	1000	93	な し
" (75)	"	96	"
" (76)	"	83	"
" (77)	"	90	"
" (78)	"	95	"
比較対照化合物			
(1) インドール(注1)	1000	47	な し
(2) 3-メナリンドール(注2)	"	0	"
(3) 3-フェニルイントドール(注2)	"	54	"
(4) 3-カルボキシルイントドール(注3)	"	10	"
(5) 3-カルボキシルメチルイントドール(注4)	"	7	"
(6) 3-(3-カルボキシルプロピル)イントドール(注3)	"	0	"
(7) 3-(3-カルボキシルプロピル)イントドール(注3)	"	43	"
キノキサリン	60	88	"

-49-

(注1) : J. Antibiotics, 第27巻第12号第987

~988頁(1974年)参照

(注2) : J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第785~791頁(1975年)参照

(注3) : Meded. Fac. Landbouwwetensch., Rijksuniv. Gent., 第38巻第1595~1606頁(1973年)参照

(注4) : Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713~721頁(1969年)参照

(注5) : Phytopathol. Z., 第54巻第162~184頁(1965年)参照

試験例2

キニクリのタング病に対する防除試験

播種後約13日間生長させたキニクリの幼苗

(品種: 相模半白)に実験例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのちタング病菌を接種した。接種に際しては、タング病菌を予めスイートコーン培地で培養し、得られた胞子を蒸留水にて1视野(× 菌球倍率: 150倍)約350個に調整し

-50-

丸胞子懸滴液を用いた。繁殖後の効苗は温度27℃、湿度70%以上の恒温恒湿箱中に暗所下一夜静置後、光照射F/C 3日間放置した。そのうち、キヌクリの効苗の発病程度を調査し、防除率を試験例1におけると同様にして算出した。その結果を表2に示す。なお各薬剤処理区には10本の効苗を用いた。

表2

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率	疾・害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	97	なし
〃(3)	〃	81	〃
〃(4)	〃	90	〃
〃(7)	〃	90	〃
〃(10)	〃	89	〃
〃(18)	〃	95	〃
〃(19)	〃	100	〃
〃(25)	〃	92	〃
〃(28)	〃	85	〃
〃(29)	〃	85	〃
〃(33)	〃	87	〃
〃(34)	〃	86	〃

-51-

特開昭55-151505 (14)

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率	疾・害
化合物(2)	1000	93	なし
〃(3)	〃	88	〃
〃(7)	〃	87	〃
〃(8)	〃	95	〃
〃(9)	〃	94	〃
〃(10)	〃	94	〃
〃(11)	〃	95	〃
〃(12)	〃	95	〃
〃(13)	〃	92	〃
〃(14)	〃	99	〃
〃(15)	〃	83	〃
〃(16)	〃	94	〃
〃(17)	〃	90	〃
〃(18)	〃	93	〃
〃(19)	〃	92	〃
〃(20)	〃	83	〃
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	56	なし
〃(2)	〃	33	〃
〃(3)	〃	51	〃
〃(4)	〃	37	〃
〃(5)	〃	11	〃
〃(6)	〃	0	〃
〃(7)	〃	14	〃
TPN	1250	86	〃

-52-

試験例3

稻イモチ病に対する防除試験

播種後(1ポントあたり7粒)約14日間生育させた稻の幼苗(品種:金南風)に実験例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を散布し、その葉部が乾燥したのちイモチ病菌を稻の幼苗に接種箱内で噴霧接種した。接種に際しては、イモチ病菌を予めもみがら培地で約13日間培養し、得られた胞子を蒸留水で1視野(顕微鏡倍率:150倍)約30個に調整した胞子懸滴液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に暗所下2日間静置後ガラス温室中に3日間放置した。そのうち稻の幼苗の発病程度を調査し、防除率を次式に従つて算出した。その結果を表3に示す。

$$\text{防除率} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処理区病斑数}}{\text{無処理区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

表3

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除率	疾・害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	85	なし
〃(2)	〃	85	〃
〃(3)	〃	100	〃
〃(4)	〃	93	〃
〃(44)	〃	95	〃
〃(46)	〃	100	〃
〃(47)	〃	100	〃
〃(48)	〃	100	〃
〃(50)	〃	85	〃
〃(64)	〃	100	〃
〃(75)	〃	100	〃
〃(76)	〃	100	〃
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	0	なし
〃(2)	〃	60	〃
〃(3)	〃	0	〃
〃(5)	〃	65	〃
〃(6)	〃	60	〃
プラスチカジン	20	97	〃

-54-

試験例4

稻ゴマハガレ病に対する防除試験

播種後(1ボントあたり7粒)約14日間生育させた稻の幼苗(品種:金南風)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を接種箱内で噴霧散布し、その葉面が乾燥したのちゴマハガレ病菌を稻の幼苗に接種した。接種に際しては、ゴマハガレ病菌を予めポテト・デキストロース寒天培地で10日間培養し、得られた胞子を蒸留水で1视野(顕微鏡倍率:150倍)約10個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27°C、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に放置し、接種後2日目に発病程度を調査し、防除効を次式に従つて算出した。その結果を第4表に示す。

$$\text{防除効} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処理区病斑数}}{\text{無処理区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

-55-

特開昭55-151505 (15)

第4表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除効(%)	業者
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	87	なし
〃 (1a)	〃	91	〃
〃 (1b)	〃	95	〃
〃 (1c)	〃	90	〃
〃 (1d)	〃	89	〃
〃 (1e)	〃	100	〃
〃 (1f)	〃	95	〃
〃 (1g)	〃	95	〃
〃 (1h)	〃	95	〃
〃 (1i)	〃	90	〃
〃 (1j)	〃	95	〃
〃 (1k)	〃	90	〃
〃 (1l)	〃	95	〃
〃 (1m)	〃	81	〃
〃 (1n)	〃	85	〃
ジネブ	1200	85	〃

-56-

試験例5

ハクサイのナンプ病に対する防除試験

ダイコンを直径1.5cm、高さ1cmの円筒形のディスクにうち抜き、予め準備した供試薬液中に約1時間浸漬したのち、ハクサイ・ナンプ病菌(*Erwinia Carotovora*)を接種した。上記のように入處理したダイコンを温気を保つた状態で約27°Cに調節された恒温室に放置した。接種後24時間目に取出し、流水で腐敗部を除去したのち、残った固体部分を下記の判定基準に従つて調査し、その防除効を算出した。その結果を第5表に示す。

判定基準

0 … 番余部 1	(ダイコン・ディスク数) (n1)
1 … " 1 ~ 3/4	(n2)
2 … " 3/4 ~ 1/2	(n3)
3 … " 1/2 ~ 1/4	(n4)
4 … " 1/4 ~ 0	(n5)
5 … " 0	(n6)

-57-

$$\text{防除効} = \left\{ 1 - \frac{\text{処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)}{\text{無処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)} \right\} \times 100$$

第5表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除効(%)	業者
無処理	—	0	—
化合物(50)	1000	90	なし
〃 (5a)	〃	100	〃
〃 (5b)	〃	90	〃
〃 (5c)	〃	85	〃
比較対照化合物			
ストレブトマイシン	200	73	〃

特許出願人 株式会社 クラレ

同 理化学研究所

代理人 弁理士 本多慶

特開昭55-151505 (16)

手続補正書(自発)

昭和54年11月16日

特許庁長官 川原龍雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第59473号

2. 発明の名称

インドール系農薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との關係 特許出願人
食教市浦添1621番地(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 岡林次男(ほか1名)

4. 代理人

食教市浦添青江山2045の1
株式会社 クラレ 内
電話 0864(23)2271(代表)
(6747) 〒880 本多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京03(277)3182

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第19行～第6頁第1行に於ける
「R²、R³、R⁴およびR⁵がアミノ基またはアミノ基を有する場合」を
「R²、R³、R⁴およびR⁵がアミノ基を表わすか
またはアミノ基を有する基を表わす場合」
に訂正する。

(2) 明細書第27頁第5行における「ヒドラン系化合物」を「インドール系化合物」に訂正する。

以上

-2-